

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000231942 A

(43) Date of publication of application: 22.08.00

(51) Int. Cl

H01M 14/00

H01G 9/20

H01G 9/00

H01L 31/04

(21) Application number: 11033748

(71) Applicant: NIKON CORP

(22) Date of filing: 12.02.99

(72) Inventor: NOMURA TATSUSHI
ISHIZAWA HITOSHI

(54) PIGMENT SENSITIZATION SOLAR BATTERY

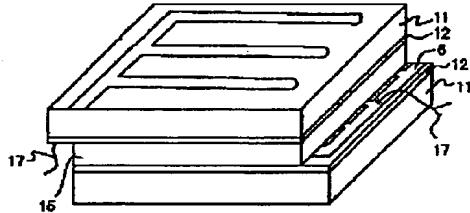
substrate 11 into a predetermined area.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment sensitization solar battery of high photovoltaic conversion efficiency even if having a large area.

SOLUTION: In this pigment sensitization solar battery wherein a transparent conducting film 12 is formed on one side of a transparent substrate 11, a pigment sensitization semiconductor element 13 is formed on one side of a conductive substrate (including the transparent substrate 11 formed with the transparent conducting film 12 on one side thereof), the transparent substrate 11 and the conductive substrate are affixed each other as a counter electrode of the pigment sensitization semiconductor electrode 13 and an electrolytic solution is injected into the space therebetween, a lead electrode 6 is disposed between the transparent substrate 11 and the transparent conducting film 12 so as to divide the transparent



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-231942

(P2000-231942A)

(43)公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 M 14/00
H 01 G 9/20
9/00
H 01 L 31/04

識別記号

F I
H 01 M 14/00
H 01 G 9/20
H 01 L 31/04

テマコト⁸ (参考)
P 5 F 0 5 1
5 H 0 3 2
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平11-33748

(22)出願日 平成11年2月12日 (1999.2.12)

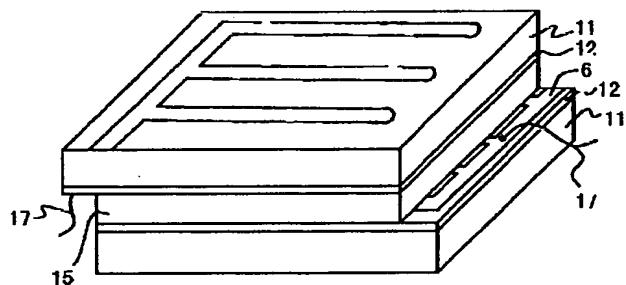
(71)出願人 000004112
株式会社ニコン
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(72)発明者 野村 達士
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内
(72)発明者 石沢 均
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内
Fターム(参考) 5F051 AA14
5H032 AA06 AS16 BB10 EE01 EE02
EE07 EE16 EE18

(54)【発明の名称】 色素増感型太陽電池

(57)【要約】

【目的】大面積化された場合であっても光電変換効率の高い色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】一方の面に透明導電膜が形成された透明基板と、一方の面に色素増感半導体電極が形成された導電性基板（一方の面に透明導電膜が形成された透明基板を含む）とを、前記透明導電膜を前記色素増感半導体電極の対極として貼り合わせ、その空隙に電解液が注入されてなる色素増感型太陽電池において、前記透明基板と前記透明導電膜との間に前記透明基板を所定の領域に分割するように取り出し電極が配置されていることを特徴とする色素増感型太陽電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一方の面に透明導電膜が形成された透明基板と、一方の面に色素増感半導体電極が形成された導電性基板（一方の面に透明導電膜が形成された透明基板を含む）とを、前記透明導電膜を前記色素増感半導体電極の対極として貼り合わせ、その空隙に電解液が注入されてなる色素増感型太陽電池において、前記透明基板と前記透明導電膜との間に前記透明基板を所定の領域に分割するように取り出し電極が配置されていることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項2】一方の面に透明導電膜が形成された透明基板と、一方の面に色素増感半導体電極が形成された導電性基板（一方の面に透明導電膜が形成された透明基板を含む）とを、前記透明導電膜を前記色素増感半導体電極の対極として貼り合わせ、その空隙に電解液が注入されてなる色素増感型太陽電池において、前記透明導電膜上に前記透明導電膜を所定の領域に分割するように取り出し電極が配置されていることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項3】前記取り出し電極がチタン薄膜、白金薄膜、又は所定の膜厚を有する酸化物導電性薄膜からなることを特徴とする請求項2記載の色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】1991年にGratzelらが発表した色素増感型太陽電池は、シリコン半導体のp-n接合による太陽電池とは異なるメカニズムによって作動し、変換効率が高くしかも製造コストが安いという利点がある。この太陽電池は、内部に電解液を封入してあることから、湿式太陽電池とも呼ばれる。

【0003】図3は従来の色素増感型太陽電池の概略断面図である。この太陽電池は、一方の面に透明導電膜12が形成された透明基板11（透明導電性基板）と、一方の面に透明導電膜12が形成された透明基板1（透明導電性基板）の透明導電膜12上に色素増感半導体電極13が形成された透明導電性基板を貼り合わせ、空隙に電解液14が注入された構造になっている。透明導電性基板の表面に設けられた多孔質な酸化チタン皮膜に、ルテニウム錯体など太陽光を効率的に吸収することができる増感色素が吸着されたものを色素増感半導体電極13に用いると、光によって増感色素が励起され、電子が酸化チタンに注入され電気を流すことができる。このタイプの太陽電池では、電子の授受のために電解液が必要であり、一般的にはヨウ素電解液が用いられている。

【0004】他の色素増感型太陽電池としては、色素増感半導体電極が上記透明導電性基板に代わって金属基板

上に設けているものがある。図4（a）は、図3の色素増感型太陽電池の対極の平面図と断面図であり、（b）は半導体電極の平面図と断面図である。対極は、透明基板11上にITOや酸化スズ等の透明導電膜12が形成され（導電性透明基板）の一端に一本の取り出し電極16が形成された構成をとっている。

【0005】半導体電極13は、透明基板11上に形成されたITOや酸化スズ等の透明導電膜12上の大部分に形成され、その残りの一端に一本の取り出し電極16が形成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの酸化物導電性物質の電気抵抗は、金属のそれに比べると3-5桁以上高い。従って、透明導電性基板の一端に設けられた取り出し電極からの距離に比例して電気抵抗が大きくなるので、ガラス基板が大面積化された場合、電気的な損失が増加（ヨウ素電解液を介して授受された電子を効率的に取り出し電極まで集めることは困難である）、即ち光電変換効率が低下してしまう。

【0007】一方、太陽電池は大面積の方が光照射量が増加するので好ましい。そこで、本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、大面積化された場合であっても光電変換効率の高い色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究の結果、本発明をするに至った。本発明は第一に「一方の面に透明導電膜が形成された透明基板と、一方の面に色素増感半導体電極が形成された導電性基板（一方の面に透明導電膜が形成された透明基板を含む）とを、前記透明導電膜を前記色素増感半導体電極の対極として貼り合わせ、その空隙に電解液が注入されてなる色素増感型太陽電池において、前記透明基板と前記透明導電膜との間に前記透明基板を所定の領域に分割するように取り出し電極が配置されていることを特徴とする色素増感型太陽電池（請求項1）」を提供する。

【0009】また、本発明は第二に「一方の面に透明導電膜が形成された透明基板と、一方の面に色素増感半導体電極が形成された導電性基板（一方の面に透明導電膜が形成された透明基板を含む）とを、前記透明導電膜を前記色素増感半導体電極の対極として貼り合わせ、その空隙に電解液が注入されてなる色素増感型太陽電池において、前記透明導電膜上に前記透明導電膜を所定の領域に分割するように取り出し電極が配置されていることを特徴とする色素増感型太陽電池（請求項2）」を提供する。

【0010】また、本発明は第三に「前記取り出し電極がチタン薄膜、白金薄膜、又は所定の膜厚を有する酸化物導電性薄膜からなることを特徴とする請求項2記載の色素増感型太陽電池（請求項3）」を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態としての色素増感型太陽電池の図面を参照しながら説明する。図1は本発明の実施形態における色素増感型太陽電池の概略断面図である。本発明の実施形態の色素増感型太陽電池は、対極及び半導体電極の取り出し電極6の配置の仕方が従来の取り出し電極1,6の配置の仕方と異なる以外は、従来技術で説明した色素増感型太陽電池も構成と同じである。

【0012】ヨウ素電解液を介して授受された電子を効率的に取り出し電極まで集めることができるように、ガラス基板上に形成される取り出し電極6をガラス基板1,1を所定の領域に分割するように配置し、その一ヶ所で外部配線1,7とつながるようになっている。この所定の領域に分割するように配置とは、完全に分割されている場合のみならず、取り出し電極の一部がつながっていない場合も含まれる。

【0013】従って、図2に示すように、例えば格子状(a)、くし形(b)、放射状(c)のものが挙げられる。取り出し電極の配置の仕方として、ガラス基板1,1と透明導電膜1,2との間に配置する様と、ガラス基板1,1上に設けられた透明導電膜1,2上に配置する様とがあるが、その使い分けは以下に述べる。

【0014】取り出し電極として好ましい材料は、電気抵抗の観点からは金属であるが、電解液1,4は、一般にヨウ素電解液が用いられ、これは、白金、チタン以外の金、銅をはじめとするほとんどの金属を溶解してしまう(チタンがヨウ素電解液によって溶解されないのは、チタンは酸化されやすい金属であるから、空气中では表面に酸化チタン層が形成されるからである)ので、取り出し電極の材料として、白金、チタン以外のほとんどの金属を使用する場合は、ガラス基板1,1上に、まず取り出し電極6を形成し、その上に透明導電膜1,2を形成する。

【0015】この場合、透明導電膜1,2が保護膜の役割を果たし、ヨウ素電解液1,4によって取り出し電極6が腐食されるのを防止することができる。ガラス基板1,1と透明導電膜1,2との間に取り出し電極6を設けることにより、銅やアルミニウム等の安価な金属を用いることができる。なお、取り出し電極材料として、白金、チタンであってもガラス基板1,1と透明導電膜1,2との間に設けてもよいし、透明導電膜1,2上に所定の形状の取り出しを形成することも当然できる。

【0016】さらに、ITOや酸化スズなどの酸化物導電性材料は、ヨウ素電解液に対して非常に安定であるため溶解しないので、取り出し電極して用いられ、透明導電膜上に形成することができる。しかし前述したように、酸化物導電性物質の電気抵抗は金属のそれに比べて大きいが、取り出し電極の膜厚を厚くすることによりその問題は解消し、取り出し電極として効率的に機能させるこ

とができる。

【0017】その膜厚は1μm程度が好ましい。(比較として透明導電膜の膜厚は、ITOの場合、300nm、酸化スズの場合、600nm程度である。)

なお、膜厚を厚くすることにより、その部分の透過率は低下するが、取り出し電極の線幅は0.5~1mm程度と細く、線間隔(配置間隔)は10mm程度なので、全体として照射光量が大きく低下するという問題は生じない。

【0018】従って、基板の大面積化に対応して、取り出し電極の線幅を太くする、或いは線間隔(配置間隔)を狭くすることにより基板の大面積化に伴う抵抗の増加を防止することができる利益と、光が遮られるために照射量が低下するという弊害とのバランスをとって、変換効率が最大になる条件を決定する必要がある。ITOや酸化スズからなる取り出し電極を形成する方法としては、所定のパターンが形成されたマスクを用いて、マグネットロンスパッタ法や電子ビーム蒸着法などの物理的蒸着法により形成する方法、ペーストを塗布して形成するスクリーン印刷法、化合物溶液を噴霧して熱処理する噴霧熱分解法などが好ましい。白金の取り出し電極も同様にマグネットロンスパッタ法や電子ビーム蒸着法などにより形成することができる。

【0019】半導体電極としては、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前述した透明導電性基板を用いた場合の金属酸化膜の形成方法としては、コロイド溶液を塗布する方法等の方法が用いられる。コロイド溶液を塗布する方法により酸化膜を形成する方法では、導電性基板に金属酸化物微粒子と少量の有機高分子を含有するコロイド溶液を塗布し、乾燥させその後、高温で加熱処理して有機高分子を揮発させて、表面に微細な細孔を形成する。

【0020】このようにして形成した多孔質の金属酸化膜を増感色素の溶液に浸漬し、その表面に増感色素を吸着させ、色素増感半導体電極を形成する。一方、他の実施形態の色素増感型太陽電池(色素増感半導体電極が上記透明導電性基板に代わって金属基板上に設けられているもの)の場合、対極は前述のような取り出し電極が設けられた透明導電基板が用いられるが、半導体電極としては、金属基板上に金属酸化膜が形成され、その表面に色素を吸着させたものが用いられているので、半導体電極の電気抵抗は、無視できるほど小さく、従来のように金属基板の一端に取り出し電極を設けておけばよい。

【0021】金属基板としては、チタン、タンタル、ニオブまたはジルコニウムが挙げられる、これらに限定されるものではない。金属基板を用いて金属酸化膜を形成する方法としては、陽極酸化法、コロイド溶液を塗布する方法等のいずれの方法も用いられる。陽極酸化法とは、電解質中で、例えばチタン、ニオブ、タンタル、ジ

ルコニウム等から選択された金属を陽極、任意の金属を陰極とし、電界をかけることにより、陽極側の金属の表面上に厚さ数 μ mの酸化皮膜を形成する技術である。

【0022】陽極酸化に用いる電解液としては、リン酸、硫酸あるいはこれらの混酸、グリセロリン酸塩と金属酢酸塩とを溶解した混合水溶液などが好ましい。グリセロリン酸塩としては、グリセロリン酸ナトリウム、グリセロリン酸カルシウム等があるが、水に非常に溶けやすいことから、グリセロリン酸ナトリウムが最も好ましい。

【0023】金属酢酸塩ならば何でも良いが、特にアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム）の酢酸塩、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム）の酢酸塩、さらに酢酸ランタンなどはグリセロリン酸塩の水溶液に非常に良く溶け、しかも高い電圧まで安定した陽極酸化できるので最も好ましい。

【0024】これらの電解液を用いて例えば、チタンを陽極酸化すると、リン酸やグリセロリン酸塩からリンイオンあるいはリン酸イオンが取り込まれ、また金属酢酸塩から金属イオンが取り込まれたチタン陽極酸化膜が形成される。これらの電解液を用いて陽極酸化を始める前には、あらかじめ最高到達電圧を設定しておく。陽極酸化を開始すると電圧は徐々に上昇し、その最高電圧に到達すると電流が流れなくなり、陽極酸化が終了するようになる。陽極酸化にかかる時間は、電流密度を高くして速く昇圧するほど短時間で終了させることができるが、およそ5～10分程度と比較的短くする。膜の厚さは電圧に比例するので、陽極酸化膜の単位面積当たりの表面積を増大させるには、高電圧で陽極酸化して膜厚を大きくするとよい。しかし、膜厚が大きすぎると安定して陽極酸化ができなくなるので、500V程度が限界である。電圧が100Vを越えたあたりから、陽極酸化膜の表面で火花放電が発生し、酸化皮膜が局所的に高い温度に加熱される。このような膜に対する加熱が無数に繰り返された結果、陽極酸化膜全体が結晶化され、結晶性の高い陽極酸化膜が形成される。

【0025】また、陽極酸化は他のセラミックス膜の製造方法に比べて成膜速度が速く、大面積であっても均一な厚さに成膜できるという利点がある。しかも基板表面に激しい凹凸が形成されており、基板が複雑な形状をしていても成膜できるので、大面積のセラミックス膜の成膜方法としては工業的に有用な方法である。さらに、半導体電極の表面に色素を吸着させ色素増感半導体電極を作製する。色素増感半導体電極の単位面積当たりの色素の吸着量及び光吸収量を多くするには、電極表面に微細な凹凸を付けて、見かけの表面積をできるだけ大きくすることが有効となる。

【0026】金属の基板は高電圧で陽極酸化すると、表面で発生する火花放電によって多数の放電痕が形成さ

れ、多孔質になることがわかっている。しかし、このような放電痕直径は数 μ m程度と大きいため、陽極酸化膜の表面積を大きくするのにはあまり寄与しない。膜の表面積を増大させるには膜に数10nm程度の非常に微細な細孔を形成して多孔質にすることが極めて効果的である。

【0027】このような多孔質構造とするためには、まず、陽極酸化の際に火花放電による加熱によって電解液から陽極酸化膜へイオンの取り込みを行わせ、次に、陽極酸化膜に取り込まれた、液体に可溶な物質（イオン）を溶出させればよい。その可溶性物質が溶出したあとには細孔が無数に形成され、陽極酸化膜は多孔質となり、表面積は著しく増大する。

【0028】溶出方法としては、オートクレーブのような密閉容器中の液体又は蒸気の中で陽極酸化膜を100～500°Cの範囲で加熱する、いわゆる水熱法が有効である。加熱温度が100°Cより低いと、可溶性物質はほとんど溶出しない。また、オートクレーブを500°Cより高い温度に加熱することは、装置が非常に大がかりになり一般的でない。液体としては一般に純水が用いられるが、それだけに限定されるものではなく、陽極酸化膜から可溶性物質の溶出を促進させるために、酸性又はアルカリ性にすることもある。また、液体を攪拌しながら加熱処理すると溶出が促進される。

【0029】

【実施例】【実施例1】表面に膜厚600nmの酸化スズ透明導電膜が形成された大きさ10cm×10cm、厚さ1mmのガラス基板（導電性透明基板）を用意し、その一方の面に、図1（b）に示すように基板を所定の領域に分割するように白金を蒸着し、取り出し電極を形成した。

【0030】この取り出し電極はくし形状であり、くし歯に相当する部分の線間隔を1cm、線幅を1mmとし、白金層の厚さは約5000Åと比較的厚くすることによって導電性を高めた。さらに、取り出し電極を形成したガラス基板全面に、極めて薄く白金をコーティングした。

【0031】次に、表面に酸化スズ透明導電膜を形成した大きさ10cm×10cm、厚さ1mmのガラス基板（導電性基板）に、酸化チタン微粒子を含むコロイド溶液を塗布し、熱処理することによって多孔質酸化チタン皮膜を形成した。この皮膜に増感色素であるルテニウム錯体を吸着させ、半導体電極を作製した。取り出し電極が形成された導電性ガラス基板と、半導体電極が形成された導電性ガラスと密着させ、隙間にヨウ素電解液をしみこませ、その周囲を樹脂で封止し、電解液が漏れないようにした。ヨウ素電解液には、テトラプロピルアンモニウムヨージドとヨウ素を炭酸エチレンとアセトニトリルの混合溶液に溶解したものを用いた。

【0032】完成した色素増感型太陽電池にキセノンラ

ンプを照射して起電力を測定したところ、 1cm^2 あたりの短絡電流は約10mA、開放電圧は0.6Vであった。色素増感型太陽電池の作製から6ヶ月後に確認すると、取り出し電極の白金は溶解していなかった。

【実施例2】表面に膜厚600nmの酸化スズ透明導電膜が形成された大きさ $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 、厚さ1mmのガラス基板を用意し、その一方の面に取り出し電極のパターンが形成されたマスクをかぶせ、このマスク上に酸化スズの微粉末を粘性の高い有機溶媒に分散させたペーストを塗布した。

【0033】これを熱処理して有機溶媒を除去すると、図1(a)に示すように基板を所定の領域に分割するように酸化スズの取り出し電極が形成された。取り出し電極の格子間隔を1cm、線幅を1mmとし、取り出し電極の酸化スズ層の厚さを約 $1\mu\text{m}$ にすることにより、十分な導電性が得られた。さらに、取り出し電極を形成したガラス基板全面に、極めて薄く白金をコーティングした。

【0034】次に、大きさが $10 \times 10\text{cm}$ 、厚さ0.2mmのチタン基板を用意し、一方の面をマスキング剤(商品名:ターゴ5980-1A)で覆い、濃度が0.02m $\text{o}1/1$ の β -グリセロリン酸ナトリウムと0.08m $\text{o}1/1$ の酢酸ストロンチウムからなる電解質水溶液中で400Vまで陽極酸化することによってチタン基板の一方の面に酸化チタン皮膜を形成した。電解質温度は40°C、電流密度は50mA/cm 2 に設定した。

【0035】マスキング剤を剥がした後、陽極酸化されたチタンをオートクレーブを用いて、高圧水中180°Cで2日間熱処理して、陽極酸化膜に含まれていたストロンチウムとリンを溶出させることによって微細な細孔を形成し、皮膜を多孔質にした。この皮膜は、粒径が約20nmの酸化チタン微粒子から構成されていた。これが大気中500°Cで30分間熱処理し、100°Cに冷却されたら、ただちにルテニウム錯体のエタノール溶液に浸漬し、エタノールの沸点である80°Cで1時間還流した。その結果、皮膜を構成する酸化チタン微粒子上に、増感色素であるルテニウム錯体が吸着され、色素増感半導体電極ができた。

【0036】取り出し電極が形成された導電性ガラス基板と、半導体電極が形成された導電性基板と密着させ、

隙間にヨウ素電解液をしみこませ、その周囲を樹脂で封止し、電解液が漏れないようにした。ヨウ素電解液には、テトラプロピルアンモニウムヨードとヨウ素を炭酸エチレンとアセトニトリルの混合溶液に溶解したもの用いた。

【0037】完成した色素増感型太陽電池にキセノンランプを照射して起電力を測定したところ、 1cm^2 あたりの短絡電流は約10mA、開放電圧は0.6Vであった。色素増感型太陽電池の作製から6ヶ月後に確認すると、取り出し電極の白金は溶解していなかった。

【0038】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明にかかる色素増感型太陽電池は、対極又は対極及び半導体電極を透明導電性基板上に設けた場合に、取り出し電極を所定の条件に基づいて、透明基板と透明導電膜との間又は透明基板上に設けられた透明導電膜上に透明基板を所定の領域に分割するように設けたので、大面積化されても電子を効率的に集めることができ、光電変換効率が良好である。

【0039】また、このような取り出し電極を配置しても全体として照射光量の低下による問題は生じない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態にかかる色素増感型太陽電池の概略斜視図である。

【図2】本発明にかかる色素増感型太陽電池に使用される取り出し電極のパターンの例を示す図である。

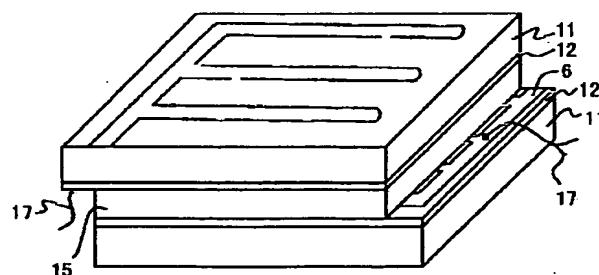
【図3】従来の色素増感型太陽電池の概略断面図である。

【図4】従来の色素増感型太陽電池の対極及び半導体電極の平面図及び断面図である。

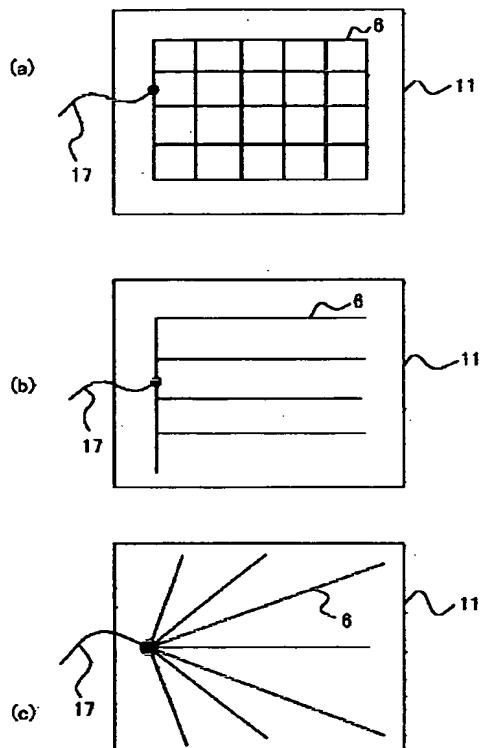
【符号の説明】

- 6、16···取り出し電極
- 11···透明基板
- 12···透明導電膜
- 13···色素増感半導体電極
- 14···電解液
- 15···樹脂層
- 17···外部配線

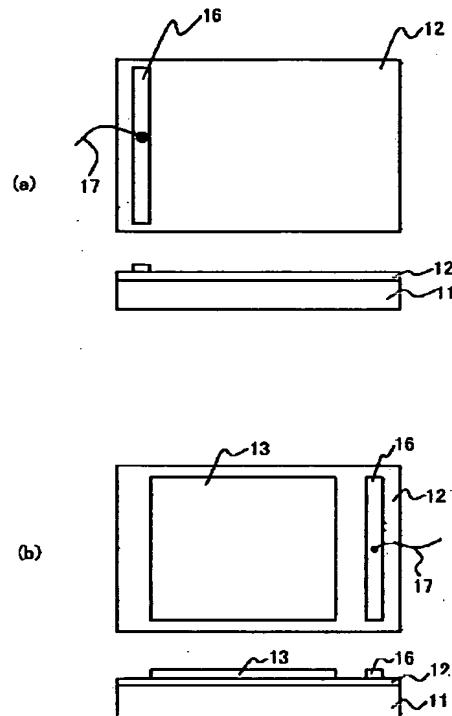
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

